云 南 植 物 研 究 1987，9（3）：374—378
Acta Botanica Yunnanica

十个甾体皂甙元的^{13}C NMR谱

杨仁洲* 王德祖 付 坚

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 本文报道心不甘（*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer）的十个甾体皂甙元，Δ^{5}—系列的3-epiruscogenin（1），3-epi-ruscogenin（2），tupisgenin（3）和aurantigenin（4），5-β-系列的ranmogenin A（5）、B（6）、C（7）、D（8）、$\Delta^{25(27)}$—pentrogenin（9）和1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one（10）的^{13}C NMR的归属和解析的研究结果。

关键词 甾体皂甙元；^{13}C NMR谱

前四报[1—4]我们报告了自心不甘（*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer）根中分离和鉴定了十个甾体皂甙元，其中Δ^{5}—系列的有3-epiruscogenin（1），3-epi-neo-ruscogenin（2），tupisgenin（3）和aurantigenin（4），5β-系列的有ranmogenin A（5）、B（6）、C（7）、D（8）、$\Delta^{25(27)}$—pentrogenin（9）和1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one（10）。我们在鉴定上述化合物结构的基础上，对它们的^{13}C NMR谱归属也作了初步研究。

自1975年来甾体皂甙元^{13}C NMR谱的研究已有些报道[5，6]，但对A、B环上具有二、三、四和五羟基取代的甾体化合物的^{13}C信号的指定并不是一件容易的事。K. Tori等[6]曾对A环上羟基取代的甾体皂甙元的^{13}C NMR谱所进行的研究对我们的工作是有帮助的。

在我们工作中的4个Δ^{5}—系列的甾体皂甙元A、B环的结构都相同，均有1β-和3α-羟基（δ 19-Me 1.34 ppm，in C_5D_5N），其结构差异主要在F环上。与Diosgenin比较，3—OH的构型由β-变为α-，其α-和β-取代效应分别减小大约5和2 ppm，因而C_1和C_3的归属尚不难指定。由于1β-OH的存在，受羟基P-电子对的影响，邻近的C_{11}的化学位移低移至δ 24.3 ppm。

在5β-系列中，ranmogenin A（5）与kitigenin的差别仅在于F环上末端双键，而两者C_1—C_{21}的化学位移几无差异，C_{23}由于25β-CH_3的空间效应消失而低移2.6 ppm，C_{24}由于连接末端双键低移7 ppm。Ranmogenin B（6）和D（8）间的差异也在F环，它们的A环与ranmogenin A（5）及kitigenin的不同在于4-OH的构型，后

1986-06-05收稿

* 现在地址为中国科学院华南植物研究所，广州。

两者为β-构型。由分子模型可知5β-系列的甾体皂甙元的4β-OH（e键）与C_6两个H之间的空间障碍明显大于4α-OH（a键），因此4β-OH使C_6的化学位移处于较高场，4α-OH则使C_2的信号移向高场。此外，它们的MS谱也有显著的区别：ranmogenin A及$\Delta^{25(27)}$—pentrogenin（9）的4-OH为β-构型，ranmogenin B和D为α-构型，它们由分子离子峰失去C_1—C_4碎片形成m/e 387 的碎片离子的途径是相似的（文献〔3〕Fig 2.），由于4β-OH同侧有3β、5β-OH，因而在正电子撞击的过程中4β-OH失去电子的机遇比4α-OH要多得多，在MS谱中m/e 387的碎片峰的强度往往超过 m/e 137（或139）而成基峰或者两峰强度相近，而4α-OH的ranmogeni B和D m/e 387碎片峰强度则仅为基峰（m/e：137）的1/7—1/6。

Ranmogenin C（7）与ranmogenin A（5）和B（6）相比较不同在于 4-OH变为6β-OH（a键），其β-效应使C_7向低场偏移6 ppm，而空间障碍则使C_4和C_{10}分别向高场位移5.0和5.6 ppm；（7）与（6）比较，由于4α-OH的空间效应消失，C_2也向低场位移约5 ppm。$\Delta^{25(27)}$—pentrogenin（9）比 ranmogenin A（5）多了一个2β-OH，即A环全部为β-构型的羟基所取代，要正确地指定A环的化学位移是十分困难的，所幸的是我们研究的是一组结构类似、羟基取代数目逐渐增多的系列化合物，因而可以比较方便地利用羟基取代的β-效应（e-OH的增量～9 ppm，a-OH的增量～6 ppm，由于羟基间的空间障碍，β-效应有所减小）加以指定。至于1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one（10）与$\Delta^{25(27)}$—pentrogenin（9）比较，7α-OH的空间效应和β-效应使C_9、C_{14}和C_8分别向高场（-4.1，-7.0 ppm）和低场（+3.1 ppm）位移，而C_5、C_4及C_{15}则因受羰基的去屏蔽作用向低场位移（+8.0、+2.9及+4.8 ppm）。

实　验

本实验^{13}C NMS谱系用FTWH-90型核磁共振仪在22.63 MHz下测试，TMS 为内标准，5mm样品管，测试温度为30°C，样品浓度为30—100 mg/ml。

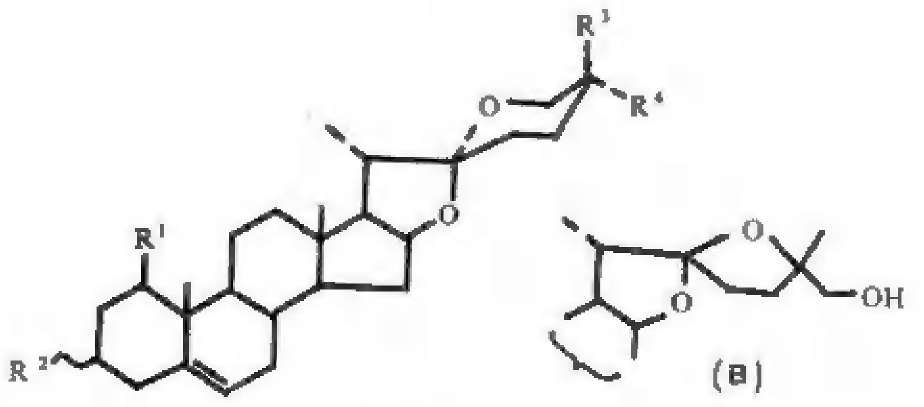
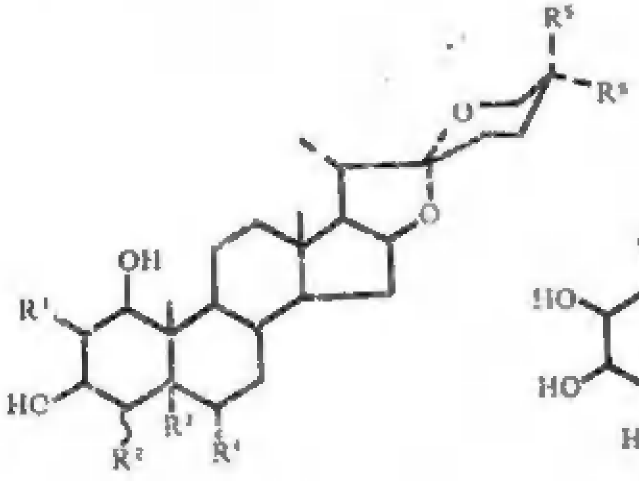
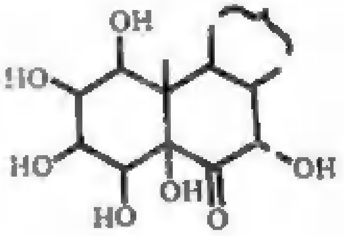


Fig. 1

化合物	R_1	R_2	R_3	R_4	代号
diosgenin	H	β-OH	H	CH_3	(D)
3-epiruscogenin	OH	α-OH	H	CH_3	(1)
3-epi-neoruscogenin	OH	α-OH	$=CH_2$		(2)
aurantigenin	H	α-OH	OH	CH_3	(4)
tupisgenin	OH	α-OH	(B)		(3)





(B)

Fig. 2

化合物	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	代号
rhodeasapogenin	H	H	H	H	CH_3	H	R
kitigenin	H	β-OH	OH	H	H	CH_3	K
ranmogenin A	H	β-OH	OH	H	$=CH_2$		5
ranmogenin B	H	α-OH	OH	H	$=CH_2$		6
ranmogenin C	H	H	OH	OH	$=CH_2$		7
ranmogenin D	H	α-OH	OH	H	CH_3	H	8
$\Delta^{25(27)}$-pentrogenin	OH	β-OH	OH	H	$=CH_2$		9
1β、2β、3β、4β、5β、7α-hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one		(B)			$=CH_2$		10

表1　^{13}C 的 化 学 位 移

Table 1 The ^{13}C NMR data of steroidal sapogenins

C	化合物 D a)	1 a)	2	3	4	R a) b)	K	5	6	7	8 a) b)	9	10
1	37.3	75.6	75.3	75.2	75.3	74.0	73.6	73.6	74.2	74.7	74.2	77.8	78.5
2	31.4	38.4	40.2	40.3	40.2	31.7	33.3	33.5	36.1	35.6	33.7	67.4	68.8
3	71.6	68.9	66.5	66.4	66.6	68.9	71.1	71.2	71.8	68.1	69.2	75.6	75.5
4	42.3	40.0	41.0	40.7	40.7	31.8	68.0	66.1	68.1	30.0	66.8	68.3	71.2
5	140.9	137.8	140.0	139.8	139.9	36.1	78.3	78.4	77.9	77.8	73.2	78.2	86.2
6	121.3	126.3	124.5	124.6	124.6	28.2	30.4	30.4	36.1	71.9	34.0	30.3	211.1
7	32.0	32.4	32.9	33.0	32.8	25.7	28.5	28.5	28.0	38.6	28.2	28.5	75.2
8	31.4	32.0	32.3	32.3	32.4	35.4	36.0	36.1	36.0	30.0	34.5	34.8	38.0
9	50.1	50.4	51.2	51.2	51.2	41.4	45.4	45.4	46.6	46.0	46.1	45.1	41.0
10	36.6	44.0	44.5	44.5	44.5	30.4	45.7	45.7	46.6	40.0	46.8	45.4	60.2
11	20.9	24.0	24.3	24.3	24.3	21.5	21.4	21.6	21.7	21.7	21.6	21.7	22.0
12	39.8	39.9	40.7	40.7	40.7	40.0	40.1	40.1	39.2	39.3	39.6	40.0	39.6
13	40.3	40.2	40.7	41.0	41.0	40.6	40.7	40.7	40.1	40.7	40.3	40.7	40.7
14	56.5	56.6	57.0	56.9	57.0	56.2	56.3	56.3	56.3	56.3	55.9	56.2	49.3
15	31.8	32.0	32.3	32.3	32.4	31.9	32.2	32.3	32.3	32.2	31.7	32.1	31.5
16	80.6	80.9	81.3	81.0	81.3	80.8	81.1	81.5	81.4	81.5	80.8	81.4	81.4
17	62.1	62.4	63.1	62.7	63.2	62.1	63.0	63.1	63.1	63.0	62.8	63.1	62.9
18	16.3	16.3	16.6	16.5	16.6	16.5	16.6	16.6	16.6	16.6	16.2	16.6	16.4
19	19.4	12.3	13.2	13.2	13.2	18.6	13.6	13.9	13.8	13.0	12.4	13.8	13.0
20	41.7	41.7	41.8	30.4	42.0	42.2	42.0	41.9	41.9	41.8	42.2	41.9	42.1
21	14.6	14.5	15.0	15.4	15.0	14.4	15.0	15.0	15.0	15.0	14.3	15.0	15.0
22	109.2	109.5	109.4	120.2	109.5	109.6	109.2	109.7	109.7	109.4	109.7	109.4	109.7
23	31.4	31.4	28.9	32.6	27.8	29.8	31.8	29.0	29.0	29.0	28.0	29.0	29.0
24	28.8	26.6	33.2	33.7	33.7	26.7	29.3	33.2	33.3	33.2	25.8	33.2	33.2
25	30.3	30.3	144.5	86.5	65.8	27.2	30.6	144.4	144.4	144.4	27.0	144.4	144.4
26	66.8	66.6	65.0	70.0	69.7	66.2	66.9	65.1	65.1	65.1	66.1	65.1	65.1
27	17.1	17.1	108.6	24.1	26.8	16.1	17.3	108.7	108.7	108.7	16.0	108.7	108.8

注：D：diosgenin，R：rhodeasapogenin，K：kitigenin．

a）溶剂为$CDCl_3$（其余为C_5D_5N）．　b）乙酰化衍生物。

致谢　本工作得到周俊教授的支持和帮助。周林同志参加^{13}C NMR谱测试工作。

参 考 文 献

1 杨仁洲，宋小琪，寸富兰等．云南植物研究 1983；5（2）:229—230

2 杨仁洲，陈昆昌，寸富兰等．云南植物研究 1984；6（2）:228—231

3 杨仁洲，宋小琪，寸富兰等．云南植物研究 1987；9（2）:217－221

4 杨仁洲，寸富兰，陈昆昌等．云南植物研究 1987；9（2）:225—226

5 Eggert H, Djerassi C. *Tetra Lett* 1975; p. 3635

6 Tori K, Seo S, Terui Y et al. *Tetra Lett* 1981; 2405—2408

CARBON-13 NMR SPECTRA OF TEN STEROIDAL SAPOGENINS

Yang Renzhou[a], Wang Dezu, Fu Jian

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract This paper reports the studies on ^{13}C NMR spectra of ten steroidal sapogenins. Four of them, 3-epiruscogenin (1), 3-epineoruscogenin (2), tupisgenin (3) and aurantigenin (4), belong to the Δ^{5}-series. Six of them, ranmogenin A (5), B (6), C (7), D (8), $\Delta^{25(27)}$-pentrogenin (9) and 1β, 2β, 3β, 4β, 5β, 7α-hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one (10), belong to the 5β-series.

Key words Steroidal sapogenins; ^{13}C NMR spectra

a) Present address, South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China.